

⑤

Int. Cl. 2:

A 01 N 9/02

①

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 27 908 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 29 27 908

⑫

Aktenzeichen: P 29 27 908.1

⑬

Anmeldetag: 11. 7. 79

⑭

Offenlegungstag: 31. 1. 80

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

15. 7. 78 Ver. Königreich 29989-78

21. 12. 78 Ver. Königreich 49440-78

⑥

Bezeichnung: Verfahren und Mittel zum Bekämpfen von Unkräutern in einem Getreidefeld

⑦

Anmelder: Lilly Industries Ltd., London

⑧

Vertreter: Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.ver.nat.; Türk, D., Dr.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

⑨

Erfinder: Beraud, Jean Marc, Versailles (Frankreich); Glasgow, James Leslie, Wokingham; Skylakakis, George, Old Windsor; Berkshire (Ver. Königreich)

DE 29 27 908 A 1

wenn eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) verwendet wird, worin $X -CH(CH_3)-$ bedeutet, die Verbindung der Formel (I) in einer Rate von 0,25 bis 3,0 kg/ha und die Verbindung der allgemeinen Formel (II) in einer Rate von 0,5 bis 3,0 kg/ha aufgebracht werden, wobei dann, wenn eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) verwendet wird, worin $X -CH_2-$ bedeutet, die Verbindung der Formel (I) in einer Rate von 0,7 bis 2,0 kg/ha und die Verbindung der allgemeinen Formel (II) in einer Rate von 0,7 bis 3,0 kg/ha aufgebracht werden, und wobei dann, wenn eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) verwendet wird, worin $X -(CH_2)_3-$ bedeutet, die Verbindung der Formel (I) in einer Rate von 0,25 bis 3,0 kg/ha und die Verbindung der allgemeinen Formel (II) in einer Rate von 0,1 bis 3,5 kg/ha aufgebracht werden, wobei es sich bei der Erntepflanze nicht um Frühlingsweizen handelt, wenn eine einzige Verbindung der allgemeinen Formel (II) aufgebracht wird, worin $X -CH(CH_3)-$ bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) in einer Rate von 0,7 bis 2,0 kg/ha und die Verbindung(en) der allgemeinen Formel (II) in einer Rate von 0,7 bis 3,0 kg/ha aufgebracht werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) in einer Rate von 0,7 bis 1,5 kg/ha aufgebracht wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) verwendet wird, worin $X -CH(CH_3)-$ bedeutet.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Getreide um Winterweizen, Frühlingsgerste oder Wintergerste handelt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Getreidepflanze mit einem Auftragsflüssigkeitsspray besprüht wird, das hergestellt worden ist durch Zugabe von Wasser zu einer wäßrigen Suspensions- oder benetzbaren Pulver-Zubereitung, welche die Verbindungen der Formeln (I) und (II) enthält.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Getreidepflanze in einer Stufe zwischen der 1-Blatt-Stufe und dem Erscheinen des zweiten Knotens behandelt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung der allgemeinen Formel (II) um ein Salz oder einen Ester handelt, das bzw. der für die Getreidepflanzen nicht phytotoxisch ist.

16. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der in Anspruch 1 angegebenen Formel (I) und eine oder mehrere Verbindungen der in Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formel (II) enthält, die in den in Anspruch 1 angegebenen Raten für die in Anspruch 1 angegebenen Erntepflanzen verwendet werden, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der allgemeinen Formel (II) innerhalb des Bereiches von 1:4 bis 3:1 liegt.

Anmelder: Lilly Industries Limited
Henrietta House, Henrietta Place
London W.1., England

Verfahren und Mittel zum Bekämpfen von Unkräutern in einem
Getreidefeld

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bekämpfen von Unkräutern in Getreidepflanzen sowie herbizide Mittel für die Verwendung in einem solchen Verfahren.

Das breitblüttrige Unkraut *Matricaria* spp hat sich bisher als besonders resistent gegenüber konventionellen Herbiziden erwiesen, das große Schäden an Winter- und Frühlingsgetreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Gerste, Hafer und Roggen, anrichtet.

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren und ein herbizides Mittel zu entwickeln, mit deren Hilfe es möglich ist, Unkräuter, insbesondere *Matricaria* spp, in Getreidepflanzen erfolgreich zu bekämpfen.

909885/0739

worin X $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-$ oder $-(\text{CH}_2)_3-$ bedeutet, wobei dann, wenn eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) verwendet wird, worin X $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ bedeutet, die Verbindung der Formel (I) in einer Rate (Menge) von 0,25 bis 3,0 kg/ha und die Verbindung der allgemeinen Formel (II) in einer Rate von 0,5 bis 3,0 kg/ha aufgebracht werden, wobei dann, wenn eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) verwendet wird, worin X $-\text{CH}_2-$ bedeutet, die Verbindung der Formel (I) in einer Rate von 0,7 bis 2,0 kg/ha und die Verbindung der allgemeinen Formel (II) in einer Rate von 0,7 bis 3,0 kg/ha aufgebracht werden, und wobei dann, wenn eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) verwendet wird, worin X $-(\text{CH}_2)_3-$ bedeutet, die Verbindung der Formel (I) in einer Rate von 0,25 bis 3,0 kg/ha und die Verbindung der allgemeinen Formel (II) in einer Rate von 0,1 bis 3,5 kg/ha aufgebracht werden, wobei es sich bei der Getreidepflanze nicht um Frühlingsweizen handelt, wenn eine einzige Verbindung der allgemeinen Formel (II) aufgebracht wird, worin X $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ bedeutet.

Allgemein wird die Verbindung der Formel (I) in einer Rate von 0,7 bis 2,0 kg/ha aufgebracht und die Verbindung(en) der allgemeinen Formel (II) wird (werden) in einer Rate von 0,7 bis 3,0 kg/ha aufgebracht.

Die Verbindung der Formel (I) ist bekannt unter dem Namen Bifenox, ihre Herstellung ist in der britischen Patentschrift 1 232 368 beschrieben und ihre Verwendung als Herbizid ist in "Proc. N.E. Weed Sci. Conf." 1973, 27, 31, beschrieben.

weise in einer Auftragsrate (Auftragsmenge) von 0,7 bis 1,5 kg/ha, insbesondere in einer Rate (Menge) von etwa 0,75 bis etwa 1,0 kg/ha, verwendet.

Das Gewichtsverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der (den) Verbindung(en) der allgemeinen Formel (II) liegt im allgemeinen innerhalb des Bereiches von 1:4 bis 3:1. Wenn Bifenox zusammen mit Mecoprop oder M.C.P.B. verwendet wird, liegt das Gewichtsverhältnis zwischen der zuerst genannten Verbindung und der zuletzt genannten Verbindung vorzugsweise innerhalb des Bereiches von 1:3 bis 1,5:1, insbesondere bei etwa 1:2. Wenn Bifenox zusammen mit M.C.P.A. verwendet wird, liegt das Gewichtsverhältnis zwischen der zuerst genannten Verbindung und der zuletzt genannten Verbindung vorzugsweise innerhalb des Bereiches von 1:2 bis 2:1, insbesondere bei etwa 1:1.

Im Falle der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) beziehen sich die oben angegebenen Gewichtsmengen und Gewichtsverhältnisse auf das Säureäquivalent desselben, wenn ein Salz oder Ester verwendet wird.

Das einen Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren wird vorzugsweise durchgeführt, wenn die Getreidepflanze sich in dem Zustand zwischen der 1-Blatt-Stufe und dem Erscheinen des zweiten Knotens befindet. Bevorzugte Kulturpflanzen (Getreidepflanzen) für die Behandlung unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Winterweizen, Frühlingsgerste und Wintergerste.

Die Verbindung der Formel (I) und die Verbindung(en) der allgemeinen

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein herbizides Mittel, das enthält oder besteht aus einer Verbindung der oben angegebenen Formel (I) und einer Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin $X-(CH_2)_3-$ bedeutet, oder einem Salz oder einem Ester davon in einem Gewichtsverhältnis innerhalb des Bereiches von 1:4 bis 3:1 (bezogen auf das Säureäquivalent der Verbindung der allgemeinen Formel (II)), gegebenenfalls zusammen mit einem nicht-phytotoxischen Verdünnungsmittel oder Träger. Auch hier sind die bevorzugten Gewichtsverhältnisbereiche die oben angegebenen.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Zubereitungen bzw. herbiziden Mittel umfassen nicht nur die sogenannten Konzentrat-Zubereitungen, sondern auch gebrauchsfertige verdünnte Zubereitungen, wie z.B. Tankmischungen und Auftragssprühflüssigkeiten. Diese verdünnten Zubereitungen werden im allgemeinen hergestellt durch Verdünnen der Konzentrat-Zubereitungen bis auf den gewünschten Grad, sie können aber auch gewünschtenfalls hergestellt werden durch getrennte Zugabe von geeigneten Mengen der einzelnen Komponenten zu einem geeigneten Verdünnungsmittel oder Träger.

Bei den Konzentrat-Zubereitungen bestehen die benetzbaren Pulver aus einer innigen Mischung der aktiven Bestandteile (Wirkstoffe), sowie gegebenenfalls einem oder mehreren inerten Trägern und einem oder mehreren geeigneten oberflächenaktiven Mitteln. Der inerte Träger kann ausgewählt werden aus den Attapulgit-Tonen, den Montmorillonit-Tonen, den Diatomeenerden, Kaolinen, Glimmern, Talken und gereinigten Silikaten. Wirkungsvolle oberflächenaktive Mittel können ausgewählt werden unter den sulfonierten

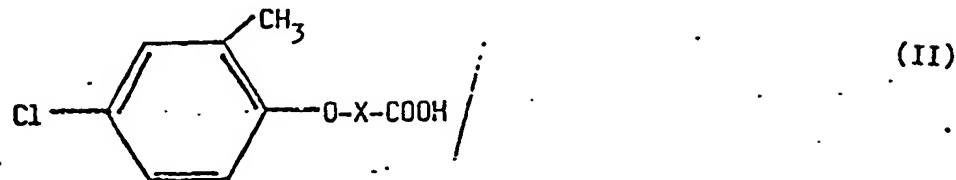
Emulgierbare Konzentrate

Verbindung der Formel (I)	1 bis 55 Gew./Vol.-%
Verbindung der Formel (II)*	1 bis 60 "
ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel	2 bis 10 "
Colösungsmittel	0 bis 40 "
Lösungsmittel	ad 100 "

* bezogen auf das Säureäquivalent

Wäßrige Suspensionen und Lösungen enthalten die aktiven Bestandteile (Wirkstoffe) suspendiert oder gelöst in Wasser zusammen mit den gewünschten oberflächenaktiven Mitteln, Eindickungsmitteln, Antiegefriermitteln oder Konservierungsmitteln. Geeignete oberflächenaktive Mittel können aus den oben in Verbindung mit benetzbaren Pulvern genannten ausgewählt werden. Eindickungsmittel werden, wenn sie verwendet werden, normalerweise aus geeigneten Cellulosematerialien und Naturgummis ausgewählt, während Glykole im allgemeinen verwendet werden, wenn ein Antiegefriermittel erforderlich ist. Konservierungsstoffe können aus einem breiten Bereich von Materialien, wie z.B. den verschiedenen antibakteriellen Paraben-Mitteln, Phenol, o-Chlorkresol, Phenylquecksilber(II)nitrat und Formaldehyd, ausgewählt werden. Beispiele für wäßrige Suspensionen sind solche mit der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung:

und einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin X $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-$ oder $-(\text{CH}_2)-$ bedeutet, verwendet, wobei diese Behandlung eine synergistische Wirkung hat, insbesondere bei der Bekämpfung des problematischen Unkrauts *Matricaria* spp.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Die in allen Beispielen verwendeten Mengen an Mecoprop, M.C.P.A. und M.C.P.B. sind auf das Säureäquivalent bezogen.

Beispiele 1 bis 5

Es wurden die nachfolgend angegebenen benetzbaren Pulver hergestellt, die jeweils die folgenden Bestandteile enthielten:

(1) Bifenox	20 Gew.-%
Mecoprop (Kaliumsalz)	40 "
Natriumlaurylsulfat	3 "
Natriumligninsulfonat	3 "
ausgefülltes Siliciumdioxid	8 "
Kaolin	ad 100 "

ventionellen Mischvorrichtung gemischt. Die Mischung wurde dann in einer Strahlmühle weiter gemahlen bis zu einer Teilchengröße innerhalb des Bereiches von 1 bis 10 Mikron.

Beispiele 6 bis 10

Es wurden die nachfolgend angegebenen emulgierbaren Konzentrate hergestellt, welche die nachfolgend angegebenen Bestandteile enthielten:

(6) Bifenox	15 Gew./Vol.-%
Mecoprop	30 "
Calciumdodecylbenzolsulfonat	3 "
Alkylphenoxypolyäthylenäthanol	3 "
Isophoron	20 "
Xylol	ad 100 "

(7) Bifenox	15 Gew./Vol.-%
Mecopropester	20 "
Alkylarylsulfonat	4 "
Polyoxyäthylentriglycerid	4 "
Cyclohexanon	20 "
o-Chlortoluol	ad 100 "

(8) Bifenox	10 Gew./Vol.-%
Mecoprop	25 "
Aminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure	3 "
Polyoxyäthylensorbitalfettsäureester	4 "
Isophoron	15 "
schweres aromatisches Naphtha	ad 100 "

909885/0739

(12) Bifenox	20 Gew.-%
M.C.P.B. (Aminsalz)	35 "
Hydroxyäthylcellulose	0,2 "
Aminäthoxylat	3 "
Wasser	ad 100 "

(13) Bifenox	25 Gew.-%
Mecoprop (Aminsalz)	50 "
Hydroxyäthylcellulose	0,5 "
Phosphatester	3 "
Äthylenglykol	2 "
Wasser	ad 100 "

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der synergistischen Wirkung, demonstriert an Hand des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Beispiel 14

Es wurden einige Feldversuche durchgeführt mit Winterweizen und ein solcher mit Frühlingsgerste auf Sandböden und tonhaltigen Lehm Böden. Unter Verwendung eines Knapsack-Sprayers wurden Tankmischungen aufgebracht in einem Volumen von 300 bis 800 l/ha. Das Wachstumsstadium der Getreidepflanze beim Aufbringen variierte von dem Start der Bestockung bis zu der Stufe, in der der zweite Knoten sichtbar war. Es wurden visuelle Bewertungen der herbiziden Aktivität 2 bis 15 Wochen nach dem Aufbringen unter Anwendung des Barratt und Horsfall (1945)-Bewertungssystems durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle ist der Durchschnitt der in % Bekämpfung der Unkrautart *Matricaria* spp für die einzelnen

Aus der vorstehenden Tabelle geht hervor, daß ein echter synergistischer Effekt zu beobachten war bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es wurde ein leichtes Verbrennen der Getreidepflanze festgestellt, die anschließend auswachsen gelassen wurde. Neben der ausgezeichneten Bekämpfung von *Matricaria* spp wurden auch die nachfolgend angegebenen Unkrautarten gut bekämpft (zu mehr als 80 %) bei Verwendung der oben angegebenen kombinierten Tankmischungen in getrennten Tests: *Anethum graveolens*, *Capsella bursa-pastoris*, *Centaurea cyanus*, *Fumaria officinalis*, *Lamium amplexicaule*, *Papaver rhoeas*, *Silene* spp und *Stellaria media*.

Die Kombination Bifenox + M.C.P.A. führte außerdem zu einer guten Bekämpfung (zu mehr als 80 %) der nachfolgend angegebenen Unkrautarten: *Anagallis arvensis*, *Chenopodium album*, *Polygonum aviculare*, *Ranunculus arvensis*, *Ranunculus repens*, *Raphanus raphanistrum*, *Rumex crispus*, *Sinapis arvensis*, *Sonchus arvensis* und *Veronica hederifolia*.

Die Kombination Bifenox + Mecoprop ergab außerdem eine gute Bekämpfung (zu mehr als 80 %) von *Galium aparine*.

Beispiel 15

Zur Bestimmung der Wirksamkeit von Bifenox in Kombination mit M.C.P.B. wurde der nachfolgend beschriebene Gewächshaustest durchgeführt:

	Rate kg/ha	Unkrautarten, % Bekämpfung					
		<u>Matricaria Sp</u>		<u>Galium aparine</u>		<u>Veronica persica</u>	
		beobachtet	nach Colby errechnet	beobachtet	nach Colby err.	beobachtet	nach Colby errechnet
Bifenox	0.75	56.5	N/A	62.5	N/A	77.0	N/A
M.C.P.B	1.0	7.5	N/A	0.0	N/A	73.0	N/A
M.C.P.B	1.5	2.4	N/A	0.0	N/A	78.0	N/A
Bifenox + MCPB	0.75+1.0	73.0	60.0	72.1	62.5	100.0	94.0
"	0.75+1.5	82.0	57.5	78.3	62.5	100.0	96.0

Aus der vorstehenden Tabelle geht hervor, daß ein echter synergistischer Effekt bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhalten wurde.

Beispiel 16

Dieses Beispiel erläutert die synergistische Wirkung, demonstriert durch die Kombination Bifenox + Mecaprop bei ihrer Verwendung zur Bekämpfung des breitblättrigen Unkrauts *Matricaria* spp.

In Frankreich wurde im Oktober Winterweizen in einer Tiefe von 3 cm und in einer Rate von 150 kg/Hektar (ha) ausgesät. Die Getreidepflanze wurde ohne Behandlung bis zum folgenden März wachsen gelassen, wobei zu diesem Zeitpunkt die Getreidepflanze in der Wachstumsstufe 4-5 vorlag (vgl. "Plant Pathol.", 3, 128-129 (1954)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)